

ハイドロキノン部位を有する ESIPT 型発光分子の分子集合体構造と物性

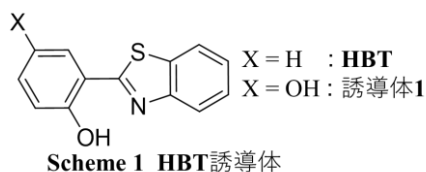
(東北大学工¹・東北大院²・東北大多元研³・公立千歳科学技術大⁴) ○對馬 敏高¹・武田 貴志^{2,3}・坂井 賢一⁴・芥川 智行^{2,3}

Molecular Assembly Structure and Physical Properties of ESIPT-type Fluorescent Molecule with Hydroquinone Unit (¹*School of Engineering, Tohoku University*, ²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ³*IMRAM, Tohoku University*, ⁴*Chitose Institute of Science and Technology*) ○Toshitaka Tsushima,¹ Takashi Takeda,^{2,3} Ken-ichi Sakai,⁴ Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) shows the Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) fluorescence. Herein, we synthesized HBT derivative **1** with hydroquinone units, which has electron - proton donating properties, which molecular assembly and optical properties were examined. The electron - proton accepting *p*-benzoquinone was mixed to **1** to form quinhydrone type charge-transfer complex, which molecular assembly structures and optical properties were compared with those of **1**.

Keywords : 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole; Fluorescence; ESIPT; Hydroquinone; Quinhydrone

ベンゾチアゾール誘導体である 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (**HBT**) は、励起状態分子内プロトン移動 (**ESIPT**) 型発光を示すことが知られている。ESIPT 型発光は、励起状態における分子内プロトン移動による異性化に元づくストークスシフトの大きな発光を示す¹⁾。本研究では、**HBT** の 2-ヒドロキシフェニル基の 4 位にヒドロキシ基を導入し、電子-プロトンドナーであるハイドロキノン部位を有する **HBT** 誘導体 **1** を合成し、その結晶構造と発光特性を評価したので報告する(Scheme 1)。



分子 **1** の溶液中の蛍光スペクトルを測定したところ、アセトニトリルやメタノールといった極性溶媒中ではエノール型発光、クロロホルムなどの無極性溶媒中ではケト型発光を示した。単結晶 X 線構造解析より、**1** は **HBT** と同様にベンゾチアゾールの窒素原子と、ヒドロキシ基が分子内水素結合を形成していた。固体状態では、発光極大が 538 nm の黄色発光を示し、そのストークスシフトは $6,600\text{cm}^{-1}$ の ESIPT 型発光を示した(Fig. 1)。当日は、電子-プロトンアクセプターである *p*-ベンゾキノンのキンヒドロン型電荷移動錯体の形成についても報告する。

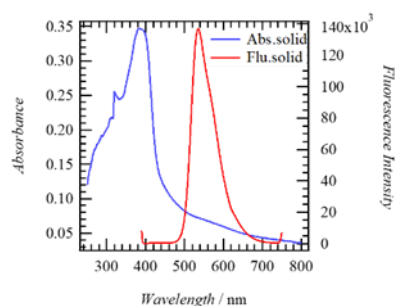


Fig. 1 誘導体**1**の吸収-発光特性

1) Vikas S. Padalkar and Shu Seki, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 169-202.